

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/092984 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 79/00, (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).  
79/08, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005347
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-088725 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 豪 (ONO, Go) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 加藤 拓 (KATO, Taku) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 前田 真一 (MAEDA, Shinichi) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHARGE-TRANSPORTING VARNISH AND ORGANIC ELECTRO- LUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 電荷輸送性ワニス及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A charge-transporting varnish containing either a charge -transporting substance consisting of a charge-transporting oligoaniline or a charge-transporting organic material consisting of the charge-transporting substance and a charge- accepting dopant and at least one polymer selected from among polyimides and polyimide precursors; and charge-transporting thin films and organic EL devices, made by using the varnish. The varnish can give thin films which little suffer from defects and have high uniformity and flatness and excellent mechanical strengths, heat resistance, and transparency. In particular, the varnish realizes excellent EL characteristics such as low driving voltage, high emission efficiency, and long service life, when used in organic EL devices.

(57) 要約: 電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質及び電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド及びポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも 1 種のポリマーとを含有する電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜及び有機 EL 素子。これにより、欠陥が極めて少なく、均一性及び平坦性が高く、しかも、機械的強度、耐熱性及び透明性に優れた薄膜の成膜が可能であり、特に、有機 EL 素子に使用した場合に、低駆動電圧、高発光効率、長寿命等の優れた EL 特性を実現し得る。



WO 2005/092984 A1

## 明 細 書

### 電荷輸送性ワニス及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子 技術分野

[0001] 本発明は、電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜及び有機エレクトロルミネッセンス(以下ELと略す)素子に関する。

### 背景技術

[0002] 有機EL素子は1987年にイーストマンコダック社のTangらが、10V以下の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>程度の特性を示す有機EL素子(例えば、非特許文献1参照)を見出して以降、活発に検討が行われている。有機EL素子は、低分子系有機EL(以下OLEDと略す)と高分子発光材料を用いたEL(以下PLEDと略す)に大別されるが、いずれも低駆動電圧化や高発光効率化といった初期特性の向上及び素子の長寿命化を図るために、正孔注入層や正孔輸送層を使用するのが一般的である。

[0003] しかしながら、OLEDにおける一般的な正孔注入材料であるCuPC(例えば、非特許文献2参照)は、各種溶剤に不溶なことから、真空蒸着により成膜する必要がある。このため、膜の凹凸が激しく、他の有機層に微量混入することによって大きく特性を低下させるなどの欠点がある上、PLEDの正孔輸送層としては使用できない。また、CuPCは可視領域に吸収を持つことから、透明性が低く、素子の発光の色調に影響を与えることが指摘されている。

[0004] 一方、PLEDで正孔輸送層として用いられるポリアニリン系材料(例えば、非特許文献3、4参照)やポリチオフェン系材料(例えば、非特許文献5参照)は、有機溶剤への溶解性が低いことから、これらの材料を含むワニスから得られた薄膜は脆く、機械的強度が小さい上、耐熱性に劣るという欠点を有している。また、溶剤が除去されると粉末を形成し易く、それにより薄膜の均一性及び平坦性に問題が生じる。また、この粉末形成は、ダークスポットの発生や、陽極と陰極との短絡による素子特性の低下を促し、有機EL素子生産時の歩留まりの低下を引き起こす原因となる。

[0005] 電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性を改善するために、ポリアニリン系材料にポリイミドを混合させた材料が報告されている(例えば、特許文献1参照)。この場合、

薄膜の電荷輸送性を高めるには、混合物中のポリアニリンの割合を高める必要がある。しかしながら、ポリアニリンの含有量が増加すると、その低溶解性のため、粉末がより形成され易く、均一で平坦な薄膜が得られないという問題が生じる。

このように、電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性、均一性及び平坦性の問題は、まだ十分に解決されていない。

また、有機EL素子としては、低駆動電圧で発光効率の高い、経済性の良い素子の開発が望まれている。そのため、電荷輸送性薄膜は、素子の発光効率を向上させるべく、優れた電荷輸送性に加え、高い透明性が必要とされる。

[0006] 非特許文献1: アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1987年、51巻、p.913-915

非特許文献2: アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1996年、69巻、p.2160-2162

非特許文献3: ネイチャー (Nature)、英国、1992年、第357巻、p.477-479

非特許文献4: アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1994年、64巻、p.1245-1247

非特許文献5: アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1998年、72巻、p.2660-2662

特許文献1: 特開平11-185962号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、欠陥が極めて少なく、均一性及び平坦性が高く、しかも、機械的強度、耐熱性及び透明性に優れた薄膜の成膜が可能であり、特に、有機EL素子に使用した場合に、低駆動電圧、高発光効率、長寿命等の優れたEL特性を実現し得る電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜及び有機EL素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定の数平均分子量を有する電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸

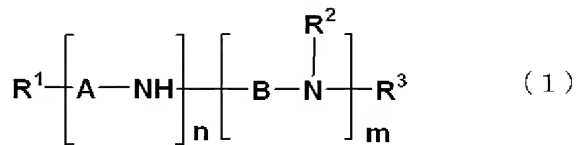
送物質及び電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド及びポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有する電荷輸送性ワニスを用いることで、均一性及び平坦性が高く、機械的強度、耐熱性及び透明性に優れた薄膜の成膜が可能であることを見出すとともに、この薄膜が有機EL素子用の電荷輸送性薄膜として好適であることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔11〕の発明を提供する。

〔1〕数平均分子量250～5000の電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質及び電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド及びポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、及び前記ポリマーが、少なくとも1種の溶剤に溶解又は分散していることを特徴とする電荷輸送性ワニス。

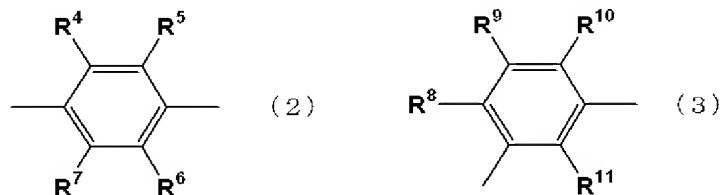
〔2〕前記電荷輸送物質が、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(1)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする〔1〕の電荷輸送性ワニス。

[化1]



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBは、それぞれ独立して、一般式(2)又は(3)で表される二価の基を示す。〕

[化2]

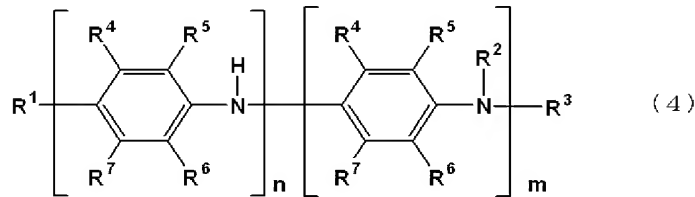


〔式中、 $R^4$ ～ $R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、m及びnは、それぞれ独立して、1以上の整

数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)。]

[3] 前記電荷輸送物質が、一般式(4)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(4)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする[2]の電荷輸送性ワニス。

[化3]



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、上記と同じ意味を示す。)

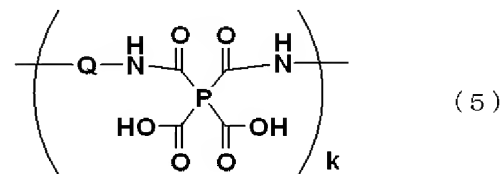
[4] 前記 $m$ 及び $n$ が、 $m+n \leq 6$ を満足することを特徴とする[3]の電荷輸送性ワニス。

[5] 前記ポリマーが、前記電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対して、0.1～50重量%含まれる[1]～[4]のいずれかの電荷輸送性ワニス。

[6] 前記ポリマーが、数平均分子量1000～50000のポリイミド又はポリイミド前駆体である[1]～[5]のいずれかの電荷輸送性ワニス。

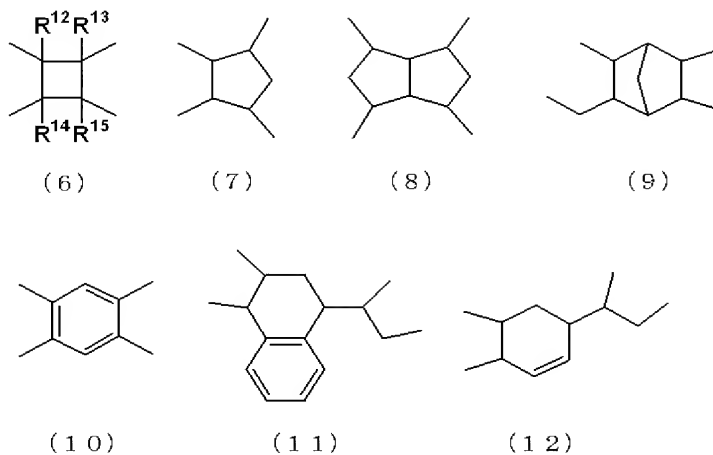
[7] 前記ポリマーが、一般式(5)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである[1]～[6]のいずれかの電荷輸送性ワニス。

[化4]



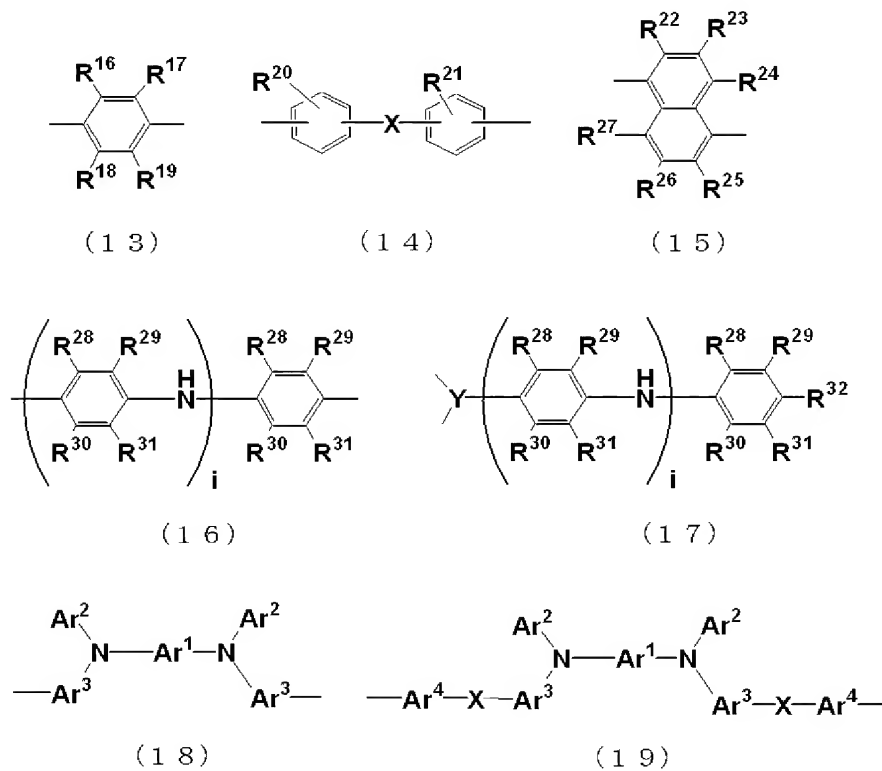
{式中Pは、一般式(6)～(12)から選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であり、

[化5]



[式(6)中、 $R^{12}$ 〜 $R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示す。]

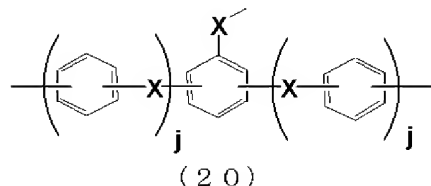
Qは、一般式(13)〜(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、  
[化6]



[式中、 $R^{16}$ 〜 $R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキコ

キシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{C}(\text{O})-$ 、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレン基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)を示し、

[化7]



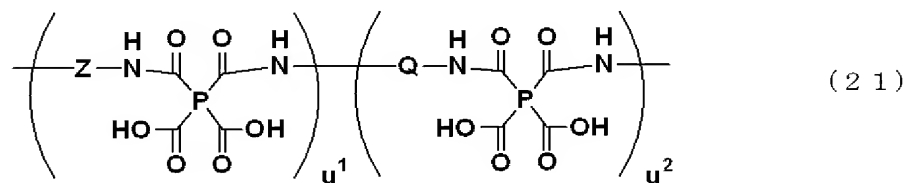
(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、 $\text{Ar}^2$ は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。]

kは正の整数を示す。}

[8] 前記ポリマーが、一般式(21)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである[6]の電荷輸送性ワニス。

[化8]

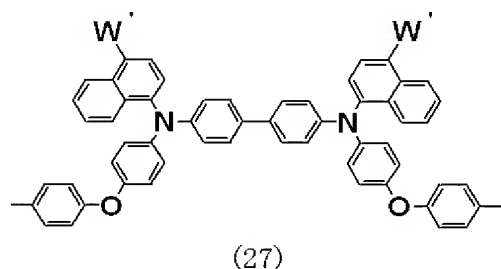
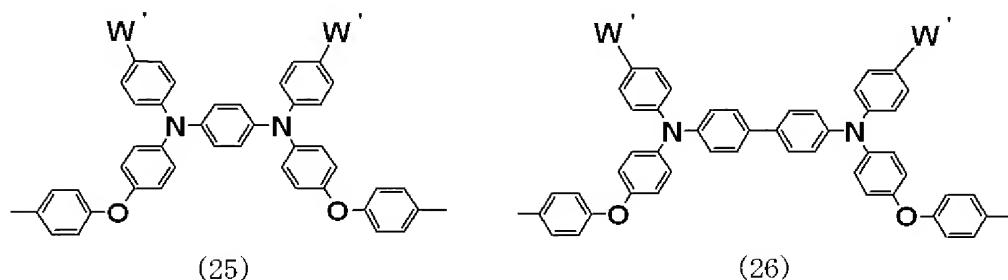
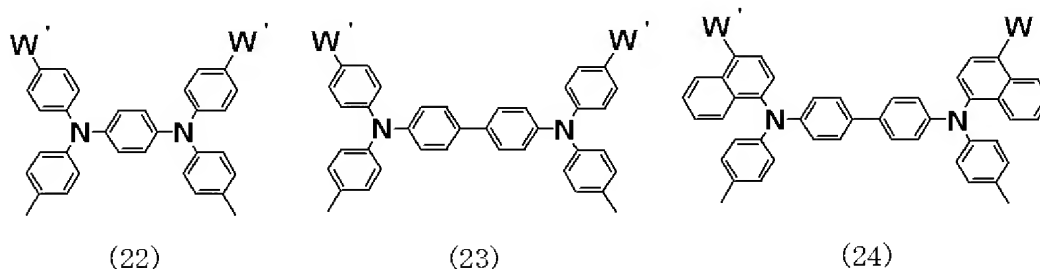


(式中P及びQは、前記と同じ意味を示し、Zは、前記一般式(18)又(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、 $u^1$ 及び $u^2$ は、それぞれ独立して、1以上の

整数を示し、 $u^1 / (u^1 + u^2) \geq 0.2$ を満足する。)

[9] 前記Zが、一般式(22)～(27)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であることを特徴とする[8]の電荷輸送性ワニス。

[化9]



(式中、W' は、水素原子、フッ素、炭素数1～8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1～8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表す。)

[10] [1]～[9]のいずれかの電荷輸送性ワニスを用いて作製される電荷輸送性薄膜。

[11] [10]の電荷輸送性薄膜からなる層を少なくとも一層有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0010] 本発明の電荷輸送性ワニスによれば、均一性及び平坦性が高く、機械的強度、耐

熱性及び透明性に優れた電荷輸送性薄膜を得ることができる。この薄膜は、スピンコート、印刷、スプレー法等、種々の方法で成膜することが可能である。

電極表面に本発明の電荷輸送性薄膜を形成することにより、電極表面を平坦化、均一化でき、電気短絡を防止し得る。この薄膜を、特に、有機EL素子の電荷注入層及び電荷輸送層として用いることにより、発光層からの発光をよく透過して効率よく外部に取り出すことができ、低駆動電圧化や高発光効率化といった初期特性の向上、あるいは素子の長寿命化の実現が可能である。

また、本発明の電荷輸送性ワニスは、上述のように、高い平坦化性と耐熱性とを有し、各種の塗布方法によって容易に電荷輸送性薄膜化できることから、有機電界効果素子などの有機電子素子、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜への応用も有用である。

#### 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]ワニス(A1)及び(A3)を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の400nm〜700nmの透過率スペクトルである。
- [図2]ワニス(B1)及び(B2)を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の400nm〜700nmの透過率スペクトルである。
- [図3]ワニス(C)を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の400nm〜700nmの透過率スペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る電荷輸送性ワニスは、数平均分子量250〜5000の電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質及び電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド及びポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、及び前記ポリマーが、少なくとも1種の溶剤に溶解又は分散(好ましくは均一に分散)しているものである。

- [0013] ここで、基板などの上に塗布・焼成して得られる電荷輸送性薄膜の平坦性及び均一性を向上させることを考慮すると、電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料及びポ

リマーは、少なくとも一種の溶剤に溶解しているものが好ましい。

なお、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔及び電子の両電荷輸送性のいずれかを意味する。本発明の電荷輸送性ワニスは、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、ワニスから得られる固体膜に電荷輸送性があるものでもよい。

[0014] 本発明で用いる電荷輸送物質は、溶剤に溶解又は分散する電荷輸送性オリゴアニリンであれば特に限定されないが、上述したように、得られる電荷輸送性薄膜の平坦性及び均一性を考慮すると、溶剤に溶解するものが好ましい。

本発明において、電荷輸送性オリゴアニリンの数平均分子量は、250～5000が好ましい。数平均分子量が250未満では、揮発性が高くなりすぎて電荷輸送性が十分に発現されない可能性が高く、一方、5000を超えると、溶剤に対する溶解性が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

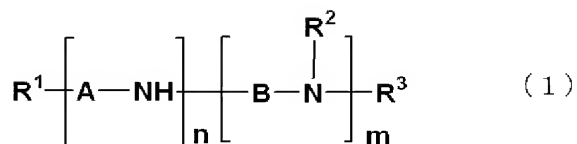
特に、電荷輸送物質の溶剤に対する溶解性を向上させることを考慮すると、その数平均分子量は2000以下であることが望ましく、800以下が最適である。

なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）による測定値である。

[0015] また、電荷輸送物質は、溶解性及び電荷輸送性を均一にするということを考慮すると、分子量分布のない、言い換えると分散度が1のオリゴアニリンであることが好ましい。また、溶媒への溶解性及び溶液の透明性を考慮すると、ヒドラジンによる還元を施したものが好ましい。

さらに、高溶解性及び高電荷輸送性を示すとともに、適切なイオン化ポテンシャルを有することから、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体が好適である。

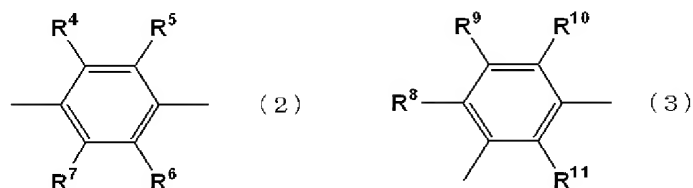
[0016] [化10]



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガノオ

キシ基を示し、A及びBは、それぞれ独立して、一般式(2)又は(3)で表される二価の基を示す。

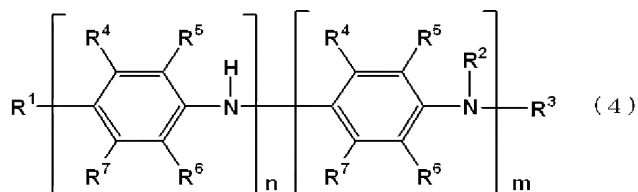
[0017] [化11]



(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)]

[0018] また、分子内の $\pi$ 共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上する点を考慮すると、特に、一般式(4)で表されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。

[0019] [化12]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、上記と同じ意味を示す。)

[0020] 一般式(1)及び(4)において、 $m+n$ は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、4以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性の確保するという点から16以下であることが好ましい。

これらの電荷輸送物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

[0021]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ における一価炭化水素基、オルガノオキシ基及びアシル基としては、以下のものが挙げられる。

一価炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基

;ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1, 2又は3-ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基;フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基、並びにこれら一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基及び／又はアルコキシ基等で置換された基などが挙げられる。

[0022] オルガノオキシ基の具体例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらの基を構成するアルキル基、アルケニル基及びアリール基としては、上で例示した基と同様のものが挙げられる。

アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

一価炭化水素基、オルガノオキシ基及びアシル基などの炭素数は、特に限定されるものではないが、一般に炭素数1〜20、好ましくは1〜8である。

[0023]  $R^1$ 及び $R^4 \sim R^{11}$ としては、水素;フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基;炭素数1〜5のアルキル基;炭素数1〜5のアルコキシ基;ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基等のアシル基が好ましく、有機溶剤に対する溶解性を向上させるという点から、特に、水素、炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5のアルコキシ基が好ましい。

$R^2$ としては、有機溶剤に対する溶解性を向上させるという点からは、水素、炭素数1〜5のアルキル基、フェニル基が好ましく、また、良好な電荷輸送性を発揮させるという点からは水素;メチル基;キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基が好ましい。溶解性と電荷輸送性を両立させるという点から、特に、水素、メチル基、フェニル基が好ましい。

[0024]  $R^3$ としては、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、水素;フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基;炭素数1〜5のアルキル基;炭素数1〜5のアルコキシ基が好ましく、特に、フェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などのアリール基が好ましい。

特に、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^3$ がフェニル基である場合、すなわち式(4)のオリゴアニリン化合物の両末端がフェニル基で封止されていることが好ましい。

このような化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン、テトラアニリン(アニリン4量体)、オクタアニリン(アニリン8量体)等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

[0025] なお、これらのオリゴアニリン誘導体等の合成法としては、特に限定されないが、例えば、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752、及びシンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p.119-120に記載されている方法を用いることができる。

[0026] 本発明の電荷輸送性ワニスを構成する電荷輸送性の材料には、電荷輸送物質のみを用いる態様に加え、電荷輸送物質と電荷受容性ドーパント物質とからなる電荷輸送性有機材料を用いることもできる。この電荷輸送性有機材料についても、溶剤に溶解又は分散すれば特に限定されないが、得られる電荷輸送性薄膜の平坦性及び均一性を考慮すると、溶剤に溶解するものが好ましい。なお、電荷受容性ドーパント物質の溶解性に関しては、ワニスに使用する少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されない。

ここで、電荷受容性ドーパント物質は、電荷輸送物質の電荷輸送能を向上させる目的で加えられるものであり、正孔輸送性物質に対しては電子受容性ドーパント物質が、電子輸送性物質に対しては正孔受容性ドーパント物質が用いられ、いずれも高い電荷受容性を持つ物質が望ましい。

[0027] 本発明においては、電荷輸送性ワニス中の電荷輸送性オリゴアニリンが、一般的に正孔輸送性を示すことから、電荷受容性ドーパント物質として電子受容性ドーパント物質を用いることが好ましい。

電子受容性ドーパントの具体例としては、塩化水素、硫酸、硝酸、リン酸などの無機強酸;塩化アルミニウム(III) ( $AlCl_3$ )、四塩化チタン(IV) ( $TiCl_4$ )、三臭化ホウ素( $BB r_3$ )、三フッ化ホウ素エーテル錯体( $BF_3 \cdot OEt_2$ )、塩化鉄(III) ( $FeCl_3$ )、塩化銅(II) ( $CuCl_2$ )、五塩化アンチモン(V) ( $SbCl_5$ )、五フッ化砒素(V) ( $AsF_5$ )、五フッ化リン(P

F<sub>5</sub>）、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロアンチモナート(TBPAH)などのルイス酸；ベンゼンスルホン酸、トシル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸などの有機強酸；7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン(DDQ)、ヨウ素などの有機又は無機酸化剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0028] 正孔受容性ドーパントの具体例としては、アルカリ金属(Li, Na, K, Cs)、リチウムキノリノレート(Liq)、リチウムアセチルアセトナート(Li(acac))等の金属錯体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

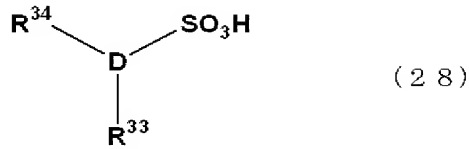
なお、これらの電荷受容性ドーパント物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0029] 本発明においては、電荷輸送物質及び電荷受容性ドーパント物質の両者とも非晶質固体であることが好ましいが、少なくとも一方の物質として結晶性固体を使用する場合、電荷輸送物質、電荷受容性ドーパント物質及び後に詳述する高粘度溶剤を含む溶剤からなるワニス成膜した後、非晶質固体性を示す材料を用いることが好ましい。

特に、電荷輸送物質又は電荷受容性ドーパント物質の少なくとも一方が結晶性固体の場合、他方の物質はランダムな分子間相互作用を有する物質であることが好ましく、電荷受容性ドーパントとして低分子化合物を使用する場合、例えば、同一分子内に3種類以上の異なった極性官能基を持つ化合物が良い。

このような化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、タイロン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、一般式(28)で示されるスルホン酸誘導体が挙げられるが、特に、一般式(28)で示されるスルホン酸誘導体が好ましい。このスルホン酸誘導体の具体例としては、スルホサリチル酸誘導体、例えば、5-スルホサリチル酸などが挙げられる。

[0030] [化13]



(式中、Dは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 $\text{R}^{33}$ 及び $\text{R}^{34}$ は、それぞれ独立してカルボキシル基又はヒドロキシル基を表す。)

[0031] 本発明の電荷輸送性ワニス中のポリイミド又はポリイミド前駆体は、本発明の電荷輸送性ワニスを塗布、焼成して得られる電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性及び透明性を主として向上させる目的で電荷輸送性ワニスに添加される。

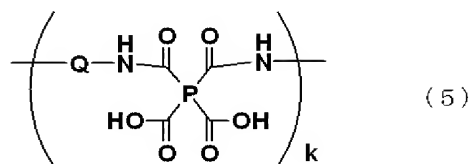
ここで、ポリイミド又はポリイミド前駆体の含有する割合が低いと、機械的強度等の向上効果が十分に発揮されない可能性があり、高すぎると、電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が低下するなど薄膜の導電性機能を損なう可能性がある。これらを考慮すると、電荷輸送ワニス中におけるポリイミド又はポリイミド前駆体の含有量は、電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対し、下限として0.1重量%程度、より好ましくは1重量%、より一層好ましくは5重量%であり、上限として50重量%程度、より好ましくは30重量%、より一層好ましくは20重量%である。

[0032] 本発明で用いるポリマーは、溶剤に溶解又は分散するポリイミド又はポリイミド前駆体あれば特に限定されないが、電荷輸送性薄膜の平坦性及び均一性を考慮すると溶剤に溶解するものが好ましい。

ポリイミド又はポリイミド前駆体は、1種類のみを使用してもよく、また2種類以上を組み合わせて使用しても良い。

特に、透明性及重重合反応性の観点から、本発明に使用されるポリイミド又はポリイミド前駆体は、一般式(5)で示されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体をイミド脱水閉環して得られるポリイミドであることが好ましい。

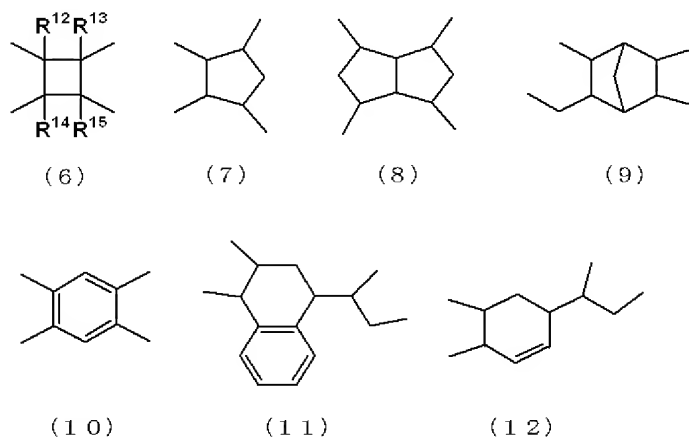
[0033] [化14]



[0034] 式(5)において、Pは、一般式(6)～(12)から選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であるが、特にワニスの透明性を考慮すると、一般式(6)～(9)で示される基であることが好ましい。

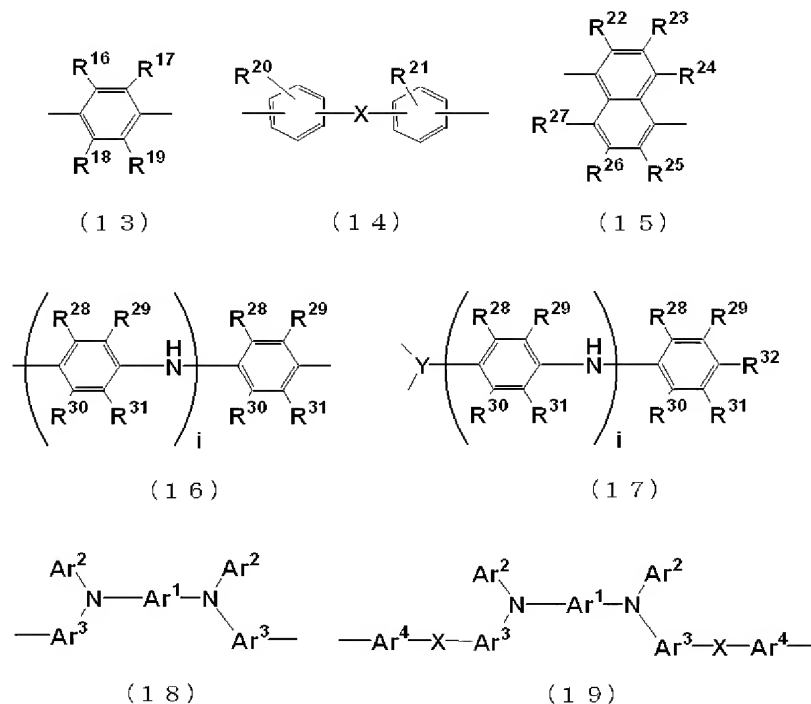
Qは、一般式(13)～(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、kは正の整数を示す。

[0035] [化15]



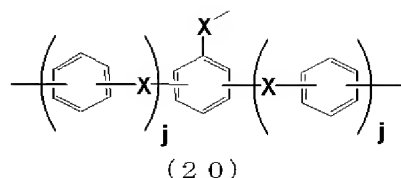
[式(6)中、 $R^{12}$ ～ $R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示す。]

[0036] [化16]



[0037] 式中、R<sup>16</sup>〜R<sup>32</sup>は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレン基、又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)を示し、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、Ar<sup>2</sup>は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。

[0038] [化17]



(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)

[0039] 上記式において、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、neo-ペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基等が挙げられる。

炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基の具体例としては、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、1-メチルブトキシ基、2-メチルブトキシ基、1-エチルプロポキシ基等が挙げられる。

[0040] 炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、1-(n-プロピル)エチレン基、1-(i-プロピル)エチレン基、1-エチル-2-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、1, 3-ジメチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基等が挙げられる。

炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレンジオキシ基の具体例としては、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、トリメチレンジオキシ基、テトラメチレンジオキシ基、ペンタメチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基、エチルエチレンジオキシ基、1, 1-ジメチルエチレンジオキシ基、1, 2-ジメチルエチレンジオキシ基、1-(n-プロピル)エチレンジオキシ基、1-(i-プロピル)エチレンジオキシ基、1-エチル-2-メチルエチレンジオキシ基、1-メチルトリメチレンジオキシ基、2-メチルトリメチレンジオキシ基、1, 1-ジメチルトリメチレンジオキシ基、1, 3-ジメチルトリメチレンジオキシ基等が挙げられる。

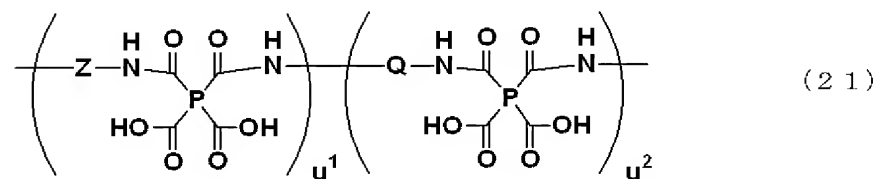
基、1-メチルテトラメチレンジオキシ基等が挙げられる。

[0041] 炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルキル基の具体例としては、上記炭素数1〜5のアルキル基で挙げた基に加え、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、1, 3-ジメチルブトキシ基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-(n-プロピル)-ブチル基、n-オクチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基の具体例としては、上記炭素数1〜5のアルコキシ基で挙げた基に加え、n-ヘキシルオキシ基、i-ヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、1-エチルブトキシ基、2-エチルブトキシ基、1-メチル-1-エチルプロポキシ基、n-ヘプチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基、5-メチルヘキシルオキシ基、1-エチルペンチルオキシ基、1-(n-プロピル)-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、1-エチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0042] さらに、電荷輸送性の観点から、本発明に使用されるポリイミド又はポリイミド前駆体は、一般式(21)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体をイミド脱水閉環して得られるポリイミドであることが好ましい。

[0043] [化18]



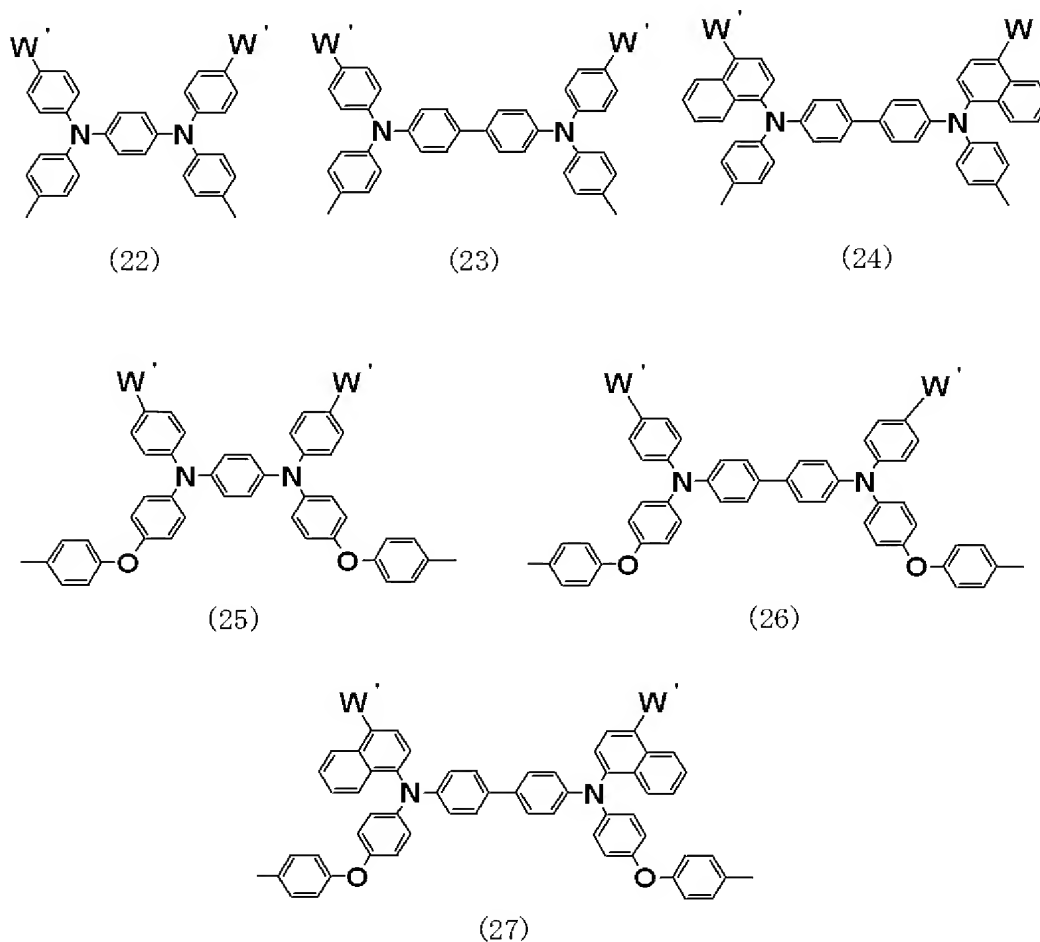
(式中P及びQは、前記と同じ意味を示し、Zは、前記一般式(18)又(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、 $u^1$ 及び $u^2$ は、それぞれ独立して、1以上の整数を示し、 $u^1/(u^1+u^2) \geq 0.2$ を満足する。)

[0044] 上記Zは、3級アリールアミン骨格を含有し、電荷輸送性部位として作用し得ることから、主に薄膜の電荷注入効率を向上させる目的で導入されている。

したがって、式中Zの割合が低すぎると、上述のポリイミド前駆体又はポリイミドが十分な電荷輸送性を発揮できない可能性がある。このため、式(21)において、 $u^1 / (u^1 + u^2)$ の値は、下限として0.2、より好ましくは0.5、最も好ましくは0.8である。

なお、式中Zの具体的な骨格としては、例えば、一般式(22)～(27)が挙げられる。

[0045] [化19]



(式中、W' は、水素原子、フッ素、炭素数1～8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1～8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表す。)

[0046] 本発明の電荷輸送性ワニスに用いられるポリイミド又はポリイミド前駆体の製造方法は特に限定されるものではない。ポリイミド前駆体の製法としては、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体と1級ジアミンとを重合させる方法などが挙げられる。また、ポリイミドの製法としては、例えば上記方法によって得られたポリイミド前駆体を100～400℃で加熱脱水する方法、又は通常用いられているトリエチルアミン／無水酢酸な

どのイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行う方法などが挙げられる。この際、溶解性を確保するためにポリイミド前駆体の一部をイミド化せずに残しておいても良い。

[0047] 前記ポリイミド前駆体の製造に用いるテトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。

テトラカルボン酸二無水物の総モル数に対する1級ジアミンの総モル数の割合は、0.80〜1.20であることが好ましい。1級ジアミンを過剰に用いると、溶液の着色が濃くなる場合があり、酸無水物を過剰に用いると、無水物末端のポリイミド前駆体などの不安定な構造となる場合がある。これらを考慮すると、1級ジアミンの総モル数の割合は、1.05〜1.10であることが、より好ましい。通常の重縮合反応同様、総モル数の割合が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。重合度が小さすぎるとポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。このため、本発明の電荷輸送性ワニスにおいては、ポリイミド又はポリイミド前駆体の数平均分子量が、1000〜50000であることが好ましく、特に、5000〜30000であることが好ましい。

[0048] テトラカルボン酸二無水物と1級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではない。一般的には、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)、N, N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略す)、N, N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)等の有機極性溶媒中に1級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸二無水物を添加し、反応させてポリイミド前駆体を合成する方法が採用される。この際の反応温度は、−20〜150℃、好ましくは−5〜100℃の任意の温度を選択することができる。

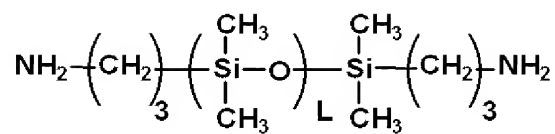
[0049] ポリイミド又はポリイミド前駆体を得る際に用いられるテトラカルボン酸及びその誘導体の具体例としては、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキ

サフルオロー-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸、並びにこれらの二無水物及びこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物; 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-テトラフルオロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシビシクロ[2, 2, 1]ヘキサン-2-酢酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、4, 5-ジカルボキシ-2-シクロヘキセン-1-イルコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸、並びにこれらの酸二無水物及びこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物; 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸、並びにその二無水物及びこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。これらテトラカルボン酸及びその誘導体は、1種単独で又は2種以上を混合して使用できる。

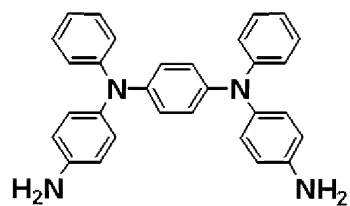
[0050] また、ポリイミド又はポリイミド前駆体を得る際に用いられるジアミンも特に限定されるものではない。例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン; ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジア

ミン;テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン;一般式(29) (式中、Lは1-10の整数を表す)等のジアミノシロキサン;4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ベンゼンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N'-[4-[(4-アミノフェニル)アミノ]フェニル]-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ビス[4-[(4-アミノフェニル)アミノ]フェニル]-1, 4-ベンゼンジアミン、4-[4-(フェニルアミノ)フェノキシ]-1, 3-ベンゼンジアミン、4-[4-[[4-(フェニルアミノ)フェニル]アミノ]フェノキシ]-1, 3-ベンゼンジアミン、4-[4-[[4-[[4-(フェニルアミノ)フェニル]アミノ]フェニル]アミノ]フェノキシ]-1, 3-ベンゼンジアミン、4-[4-[[4-[[4-[[4-(フェニルアミノ)フェニル]アミノ]フェニル]アミノ]フェニル]アミノ]フェノキシ]-1, 3-ベンゼンジアミン等のオリゴアニリン骨格を含有するジアミン;一般式(30)-(42)で示される3級アリールアミン骨格を含有するジアミン等が挙げられる。なお、これらのジアミンは、1種単独で又は2種以上を混合して使用できる。

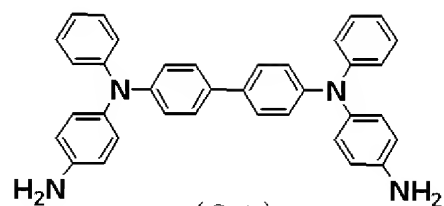
[0051] [化20]



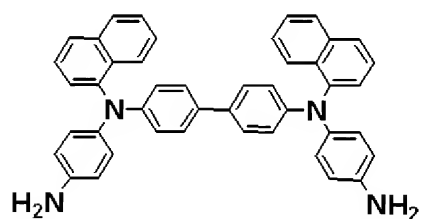
( 2 9 )



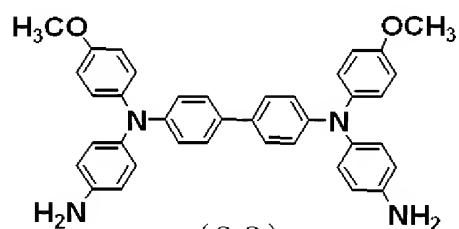
( 3 0 )



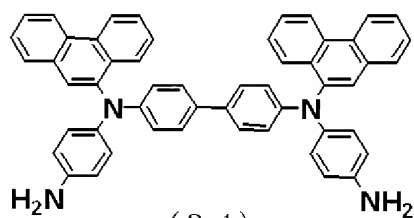
( 3 1 )



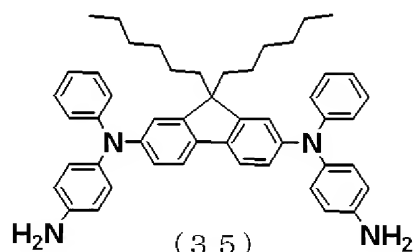
( 3 2 )



( 3 3 )

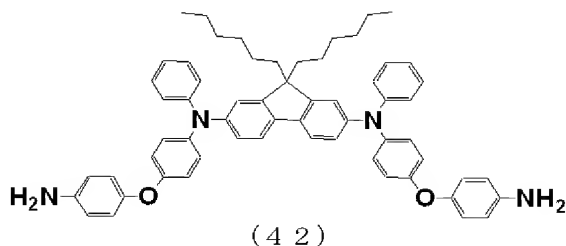
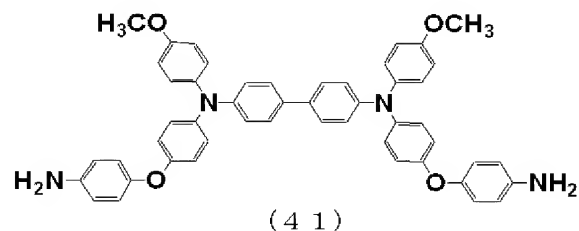
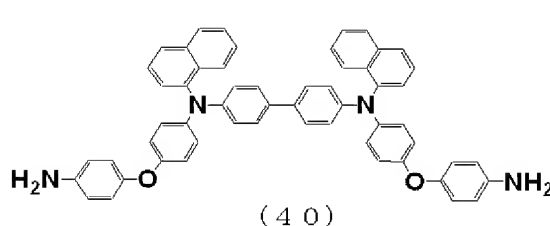
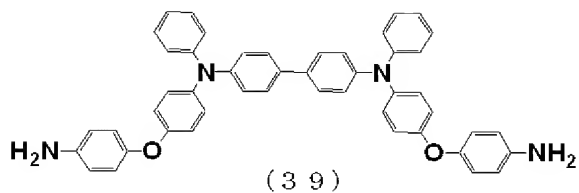
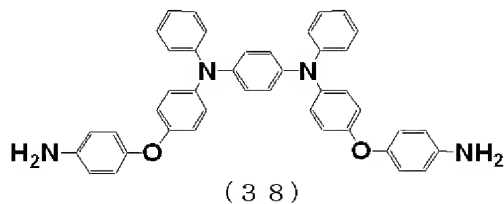
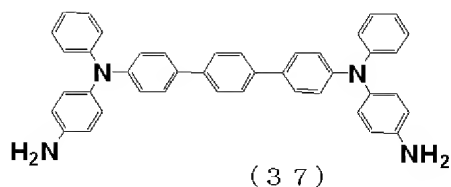
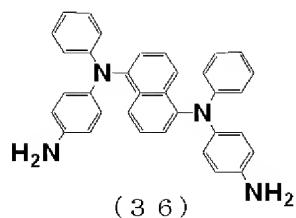


( 3 4 )



( 3 5 )

[0052] [化21]



[0053] 本発明の電荷輸送性ワニスを得る際に用いられる溶剤としては、例えば、水、メタノール、DMF、DMAc、NMP、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、これらの溶剤は単独で用いても、2種以上混合して用いても良い。

また、本発明の電荷輸送性ワニス中には、電荷輸送物質等の溶解度を損なわない限りにおいて、高粘度ワニスを得る目的で高粘度溶剤を混合しても良い。高粘度溶剤の具体例としては、シクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール

、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、適度な粘度及び沸点を有し、基板に対して良好な塗布性を示すという点から、特に、シクロヘキサノール、ジプロピレングリコールを用いることが好ましい。

[0054] さらに、本発明の電荷輸送性ワニス中には、電荷輸送物質等の溶解度を損なわない限りにおいて、基板への濡れ性の向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、焼成時に膜の平坦性を付与する溶剤を添加しても良い。このような溶剤の具体例としては、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0055] 本発明に係る電荷輸送性薄膜は、上述した電荷輸送性ワニスを用いて作成されるものであり、有機EL素子の正孔注入層若しくは正孔輸送層、又は電子注入層若しくは電子輸送層として好適に使用できる。

この薄膜は、例えば、電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させることで作製できる。ワニスの塗布方法としては、特に限定されるものではなく、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等の公知の各種塗布法を採用でき、それぞれ均一な成膜が可能である。

[0056] 溶剤の蒸発方法としては、特に限定されるものではなく、ホットプレートやオープンを用いて、適宜な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活性ガス雰囲気下や真空中等で蒸発を行い、均一な成膜面を有する薄膜を得ることが可能である。焼成温度は、溶剤を蒸発させることができれば特に限定されないが、40〜250℃で行うことが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、又は基材上で反応を進行させるために、2段階以上の温度変化をつけても良い。

電荷輸送性薄膜の膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5〜200nmであることが望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度を変化させたり、塗布時の基板上の溶液量を変化させたりする方法がある。

[0057] 本発明の電荷輸送性ワニス(電荷輸送性薄膜)を使用するOLED素子の作製方法、使用材料としては、下記のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

使用する電極基板は、洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を予め行って浄化しておき、陽極基板では使用直前にオゾン処理、酸素-プラズマ処理等の表面処理を行うことが好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

[0058] 正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法により薄膜を形成すればよい。

すなわち、正孔輸送性ワニスを上記の塗布方法により陽極基板に塗布し、陽極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

陽極材料にはインジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体や、ポリアニリン類を用いることもできる。

[0059] 正孔輸送層を形成する材料としては、例えば、(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、( $\alpha$ -ナフチルジフェニルアミン)ダイマー( $\alpha$ -NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)等のトリアリールアミン類、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のスターバーストアミン類; 5, 5''-ビス-[4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル]-2, 2': 5', 2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類が挙げられる。

[0060] 発光層を形成する材料としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III) ( $\text{Alq}_3$ )、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II) ( $\text{Znq}_2$ )、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III) ( $\text{BAIq}$ )、4, 4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられる。なお、上述した正孔輸送層を形成する材料又は下記電子輸送層を形成する材料と発光性ドーパントとを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。この場合、発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブ

レン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) 及び(1, 10-フェナントロリン)-トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1, 3-ジオナート)ユーロピウム(III) ( $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ )等が挙げられる。

[0061] 電子輸送層を形成する材料としては、例えば、 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{BAIq}$ 、 $\text{DPVBi}$ 、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)、シロール誘導体等が挙げられる。

電子注入層を形成する材料としては、例えば、酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、フッ化リチウム( $\text{LiF}$ )、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ストロンチウム( $\text{SrF}_2$ )、 $\text{Liq}$ 、 $\text{Li}(\text{acac})$ 、酢酸リチウム、安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料としては、例えば、PBD、TAZ、BCP等が挙げられる。

[0062] 電子輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法により薄膜を形成すればよい。

すなわち、電子輸送性ワニスを上記の塗布方法により陰極基板に塗布し、陰極基板上に電子輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

[0063] 本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法としては、以下の方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

OLED素子作製で行った正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作の代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成することで、本発明の電荷輸送性ワニスからなる電荷輸送性薄膜を含むPLED素子を作製することができる。

[0064] 具体的には、OLED素子と同様の方法で陽極基板上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してPLE

D素子とする。

あるいは、OLED素子と同様の方法により陰極基板上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに、スパッタリング、蒸着、スピコート等の方法により陽極電極を作製してPLED素子とする。

[0065] 使用する陰極及び陽極材料としてはOLED素子で例示した材料と同様のものを使用できる。洗浄処理及び表面処理も、OLED素子で説明した処理法と同様に行うことができる。

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料又はこれに発光性ドーパントを加えた材料に対し、溶剤を加えて溶解又は分散し、正孔注入層を予め形成した電極基板に塗布した後に、溶剤を蒸発させて成膜する方法が挙げられる。

発光性電荷輸送性高分子材料としては、例えば、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1, 4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等が挙げられる。

[0066] 溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等が挙げられ、溶解又は均一分散法としては、例えば、攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法が挙げられる。

塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ディップ法、スピコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられ、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布することが望ましい。

溶剤の蒸発法としては、例えば、不活性ガス下又は真空中、オープン又はホットプレートで加熱する方法が挙げられる。

## 実施例

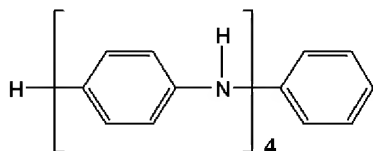
[0067] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、粘度は、E型粘度計(ELD-50、東京計器社製)を、ポリマーの分子量は、GPCカラム(KD-803/KD-805、ショウデッ

クス社製)を装備したGPC装置(SSC-7200、センシユー科学社製)を使用して測定した。膜厚は、表面形状測定装置(DEKTAK3ST、日本真空技術社製)を、表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)(ナノスコープ(登録商標)III a、日本ビーコ(株)製)を使用して測定した。OLED素子の輝度、電流密度、効率などの素子特性の測定は、有機EL発光効率測定装置(EL-1003、プレサイズゲージ社製)を、電気伝導度の測定は半導体パラメータアナライザ(4156C、アジレント社製)を使用した。透過率の測定は、可視紫外線吸収スペクトル測定装置(UV-3100PC、島津製作所社製)を使用した。

[0068] [合成例1] オリゴアニリン誘導体の合成

[化22]



[0069] ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に記載されている方法を基に、以下の方法に従いフェニルテトラアニリン(PTA)を得た。

p-フェニレンジアミン12.977gをトルエン2リットルに溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン245.05gを加えて70℃で30分間溶解させる。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン53.346gを添加し、窒素雰囲気下、反応温度100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後、乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対し、25重量部のジオキサン、0.2当量のヒドラジン1水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。

[0070] 得られた溶液に、トルエンを結晶に対して25重量部加えて溶液を懸濁し、加熱還流し、ジオキサンをさらに10重量部加えて加熱還流して結晶を溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下、トルエン-ジオキサン(1:1)、エーテルで順次洗浄した後、濾取し、得られた結晶を減圧下60℃で10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して白色結晶39.60gを得

た(収率75%)。

[0071] [合成例2] ポリアミド酸(PI-a)の重合

200mLの4つ口フラスコに、窒素気流下で4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下DDEと略す)8. 01g(0. 040mol)を入れ、NMP91. 9gに溶解させた。その後、この溶液に無水ピロメリット酸(以下PMDAと略す)8. 20g(0. 038mol)を加え、これを23℃で2時間攪拌して重合反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PI-a)の15%NMP溶液を得た。

得られたポリアミド酸(PI-a)の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=11500、Mw=25200であった。

[0072] [合成例3] ポリアミド酸(PI-b)の合成

200mLの4つ口フラスコに、窒素気流下でDDE8. 01g(0. 040mol)を入れ、NMP87. 6gに溶解させた。その後、この溶液に1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸無水物(以下CBDAと略す)7. 45g(0. 038mol)を加え、これを23℃で5時間攪拌して重合反応を行い、ポリアミド酸(PI-b)の15%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(PI-b)の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=14000、Mw=32600であった。

[0073] [実施例1]

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-スルホサリチル酸(以下、5-SSAと略す)を加え、これにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を窒素雰囲気下で加えて溶解させた。この溶液に、合成例2で得られたポリアミド酸(PI-a)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%になるように加え、さらにシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(A1)を調製した。

得られたワニスのITOガラス基板上への薄膜形成は以下の方法で行った。

ワニスをスピコートして塗布する直前までの40分間、ITOガラス基板をオゾン洗浄した。先に調製したワニス(A1)を、スピコート法によりITOガラス基板上に塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、 $3.1 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

[0074] [実施例2]

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-SSAを加え、これにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下で加えて溶解させた。この溶液に、合成例2で得られたポリアミド酸(PI-a)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の3重量%、15重量%、20重量%になるようにそれぞれ加え、さらにシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(A2)、(A3)及び(A4)をそれぞれ調製した。

得られたそれぞれのワニスを実施例1に記載の方法でITO基板の上に塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、それぞれ $4.0 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ 、 $3.6 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

[0075] [実施例3]

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-SSAを加え、これにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を窒素雰囲気下で加えて溶解させた。この溶液に、合成例3で得られたポリアミド酸(PI-b)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%、15重量%になるようにそれぞれ加え、さらにシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(B1)及び(B2)をそれぞれ調製した。得られたそれぞれのワニスを実施例1に記載の方法でITO基板の上に塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、それぞれ $3.8 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ 、 $3.2 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

[0076] [比較例1]

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-SSAを加え、これにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を窒素雰囲気下で加えて溶解させ、さらにシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(C)を調製した。

得られたワニス(C)を実施例1に記載の方法でITO基板の上に塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は $3.6 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

以上の結果から、実施例1〜3で得られた薄膜は、比較例1の薄膜とほぼ同等の電

気伝導度を有していることがわかる。

[0077] [比較例2]

ロイコエメラルディン型ポリアニリン(アルドリッチ社製、分子量 $M_w$ =約20,000)200mgに、5-SSA 479mgを加え、これにジメチルホルムアミド19.32gを窒素雰囲気下加えて溶解させた。これに合成例2で得られたポリアミド酸(PI-a)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%になるように加え、固形分濃度1%のワニス(D)を調製した。これを実施例1に記載の方法でITOガラス基板上に塗布したが、均一な膜は得られなかった。

[0078] [実施例4]

実施例1〜3で得られたワニスを、それぞれ実施例1に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NPD、 $Alq_3$ 、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4}$ Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3〜0.4nm/sとし、LiFについては0.02〜0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られたOLED素子の特性を表1に示す。

[0079] [比較例3]

比較例1で得られたワニス(C)を、実施例1に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NPD、 $Alq_3$ 、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4}$ Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3〜0.4nm/sとし、LiFについては0.02〜0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られたOLED素子の特性を表1に示す。

[0080] [表1]

	ワニス	ポリイミド <sup>*</sup> 比 (重量%)	発光開始電圧 (V)	50mA/cm <sup>2</sup> 通電時		
				電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
実施例4	A2	3	2.8	8.3	2790	5.6
	A1	10	3.0	8.6	3320	6.6
	A3	15	3.0	8.9	2760	5.5
	A4	20	3.3	9.4	2600	5.3
	B1	10	2.8	8.9	3100	6.2
	B2	15	2.8	8.9	2800	5.6
比較例3	C	0	3.3	9.7	2500	5.0

[0081] 表1に示されるように、実施例1〜3で調製した各ワニスからなる薄膜を正孔輸送性薄膜として備える実施例4のOLED素子は、比較例1で調製したワニスからなる薄膜を正孔輸送性薄膜として備える比較例3のOLED素子と比べて、低い発光開始電圧及び高効率の素子であることがわかる。

[0082] [実施例5]

実施例1及び実施例2で得られたワニス(A1)及び(A3)を、スピンコートを行う直前まで40分間オゾン洗浄を行った石英基板上にスピンコート法で塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル(UV・VISスペクトル)装置により透過率を測定した。得られた透過率スペクトルを図1に示す。

[0083] [実施例6]

実施例3で得られたワニス(B1)及び(B2)を、スピンコートを行う直前まで40分間オゾン洗浄を行った石英基板上にスピンコートで塗布し、これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル(UV・VISスペクトル)装置により透過率を測定した。得られた透過率スペクトルを図2に示す。

[0084] [比較例4]

比較例1で得られたワニス(C)を、実施例5に記載の方法で石英基板上に塗布した。これを空気下、200℃で1時間焼成して30nmの均一な薄膜とした。得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル(UV・VISスペクトル)装置により透過率を測定

した。得られた透過率スペクトルを図3に示す。

図1〜3に示されるように、実施例1〜3で調製したワニス(A1)、(A3)、(B1)及び(B2)から得られた各薄膜の透過率は、比較例1のワニス(C)から得られた薄膜と比べて、高いことがわかる。

[0085] [合成例4] ポリアミド酸(PI-x1)の重合

窒素気流下中、100mLの4つ口フラスコに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-(アミノフェノキシ)フェニル)ベンジジン(以下TPD-DAと略す)3.37g(4.8mmol)とp-フェニレンジアミン0.13g(1.2mmol)とを入れ、NMP11.4gに溶解させた後、CBDA1.15g(5.9mmol)を、NMP15.0gに懸濁させたものを加えた。これを23℃で6時間攪拌して重合反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PI-x1)の15%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(PI-x1)の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=32700、Mw=76800であった。

[0086] [合成例5] ポリアミド酸(PI-x2)の重合

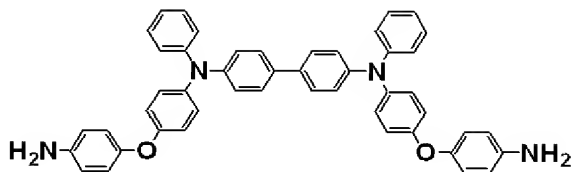
窒素気流下中、100mLの4つ口フラスコに、TPD-DA2.46g(3.5mmol)とp-フェニレンジアミン0.38g(3.5mmol)とを入れ、NMP10.5gに溶解させた後、CBDA1.33g(6.8mmol)を、NMP27.2gに懸濁させたものを加えた。これを23℃で6時間攪拌して重合反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PI-x2)の10%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(PI-x2)の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=34700、Mw=79400であった。

[0087] [合成例6] ポリアミド酸(PI-x3)の重合

窒素気流下中、100mLの4つ口フラスコに、TPD-DA1.69g(2.4mmol)とp-フェニレンジアミン1.03g(9.6mmol)とを入れ、NMP12.0gに溶解させた後、CBDA2.26g(11.5mmol)を、NMP32.8gに懸濁させたものを加えた。これを23℃で6時間攪拌して重合反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PI-x3)の10%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(PI-x3)の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)はそれぞれ53000、Mw=122000であった。

[0088] なお、上記合成例4〜6で使用した下記式で示されるTPD-DAは、国際公開第02/100949号パンフレットに記載されている方法に従って合成した。

[0089] [化23]



[0090] [実施例7]

合成例1で得られたPTAに、PTAに対して8モル当量の5-SSAを加え、これにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下加えて溶解させた。これに合成例4で得られたポリアミド酸(PI-x1)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度5%のワニス(X1)を調製した。

得られたワニスのITOガラス基板上への薄膜形成は以下の方法で行った。ワニスのスピコートを行う直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITOガラス基板に対し、得られたワニス(X1)をスピコート法により上に塗布した。これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、 $4.8 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

[0091] [実施例8]

実施例7に記載の方法で調製したPTA/5-SSAのDMAc溶液に、合成例5で得られたポリアミド酸(PI-x2)の10%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度5%のワニス(X2)を調製した。得られたワニスを実施例7に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、 $4.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

[0092] [実施例9]

合成例6で得られたポリアミド酸(PI-x3)を用いた以外は、実施例8と同様にして、固形分濃度5%のワニス(X3)を調製した。得られたワニスを実施例7に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、 $4.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

## [0093] [実施例10]

合成例3で得られたポリアミド酸(PI-b)を用いた以外は、実施例7と同様にして固形分濃度5%のワニス(X4)を調製した。得られたワニスを実施例7に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は、 $5.2 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

## [0094] [比較例5]

実施例7に記載の方法で調製したPTA/5-SSAのDMAc溶液に、シクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度5%のワニス(Z)を調製した。得られたワニス(Z)を実施例7に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm<sup>2</sup>通電時の電気伝導度は $6.8 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ であった。

## [0095] [実施例11]

実施例7～10で得られたワニス(X1～X4)を、実施例7に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NP D、Alq<sub>3</sub>、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、45nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3～0.4nm/sとし、LiFについては0.02～0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

## [0096] [比較例6]

比較例5で得られたワニス(Z)を、実施例7に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、実施例11に記載の方法で真空蒸着を行い、OLED素子を作成した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

## [0097] [表2]

	ワニス	ポリイミド種	発光開始電圧 (V)	50mA/cm <sup>2</sup> 通電時		
				電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (lm/W)
実施例11	X1	PI-x1	2.8	8.1	1670	1.3
	X2	PI-x2	2.8	7.7	1630	1.3
	X3	PI-x3	2.8	7.5	1600	1.3
	X4	PI-b	3.0	8.5	1710	1.3
比較例6	Z	無し	3.0	8.9	1380	1.0

\* 各ポリアミド酸はワニスの総固形分量に対し、10重量%含有されている。

[0098] 表2に示されるように、ポリアミド酸を用いたワニス(X1〜X4)から作製された膜を備える実施例11の各OLED素子の特性は、ポリアミド酸を含有していないワニス(Z)から作製された膜を備える比較例6の素子に比べ、低発光開始電圧、低駆動電圧及び高効率を示すことがわかる。また、トリアリールアミン骨格を有するポリアミド酸を用いたワニス(X1〜X3)から作製された膜を備える素子は、トリアリールアミン骨格のないポリアミド酸を用いたワニス(X4)から作製された膜を備えた素子に比べ、低発光開始電圧、低駆動電圧を示すことがわかる。

[0099] [実施例12]

実施例7に記載の方法で調製したPTA/5-SSAのDMAc溶液に、合成例6で得られたポリアミド酸(PI-x3)の10%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量のそれぞれ20重量%、30重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度5%のワニス(X5、X6)をそれぞれ調製した。

[0100] [実施例13]

実施例9および12で得られたそれぞれのワニス(X3、X5、X6)を、実施例7に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NPD、Alq<sub>3</sub>、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ30nm、40nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4}$ Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3〜0.4nm/sとし、LiFについては0.02〜0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られたOLED素子の特性を表3に示す。

## [0101] [比較例7]

比較例5で得られたワニス(Z)を実施例7に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、実施例13に記載の方法で真空蒸着を行い、OLED素子を作成した。得られたOLED素子の特性を表3に示す。

## [0102] [表3]

	ワニス	ポリイミド*比 (重量%)	ポリイミド*種	発光開始電圧 (V)	50mA/cm <sup>2</sup> 通電時		
					電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (lm/W)
実施例13	X3	10	PI-x3	2.8	6.8	2440	2.2
	X5	20	PI-x3	2.8	7.3	2060	1.8
	X6	30	PI-x3	2.8	7.4	1880	1.6
比較例7	Z	0	無し	2.8	7.7	2150	1.7

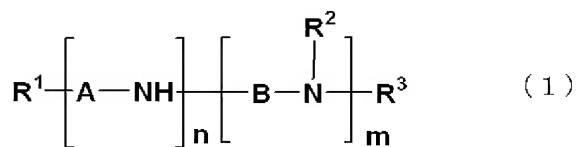
[0103] 表3に示されるようにワニス(X3、X5、X6)からそれぞれ作製された膜を備える実施例13の各OLED素子の特性は、ワニス(Z)から作製された膜を備える比較例7の素子に比べ、低駆動電圧であることがわかる。

また、ワニス(X3、X5)からそれぞれ作製された膜を備える各OLED素子の特性は、(Z)の素子に比較して、高効率であることがわかる。

## 請求の範囲

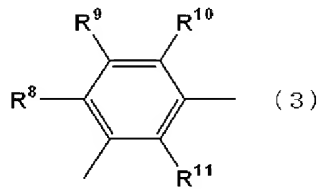
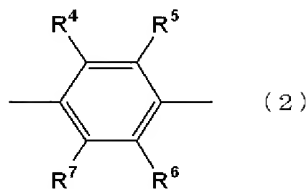
- [1] 数平均分子量250～5000の電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質及び電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド及びポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、及び前記ポリマーが、少なくとも1種の溶剤に溶解又は分散していることを特徴とする電荷輸送性ワニス。
- [2] 前記電荷輸送物質が、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(1)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の電荷輸送性ワニス。

[化1]



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBは、それぞれ独立して、一般式(2)又は(3)で表される二価の基を示す。

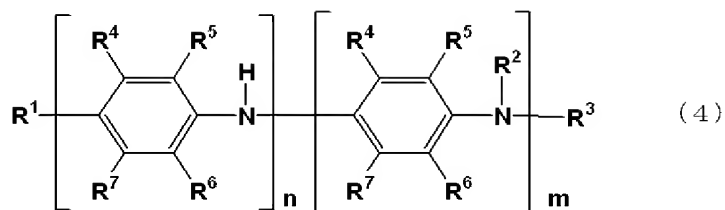
[化2]



(式中、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、m及びnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)。]

- [3] 前記電荷輸送物質が、一般式(4)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(4)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする請求項2記載の電荷輸送性ワニス。

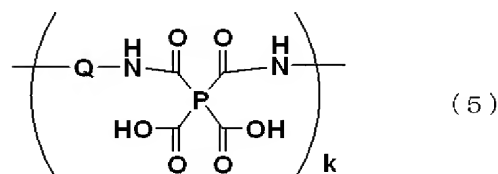
[化3]



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、上記と同じ意味を示す。)

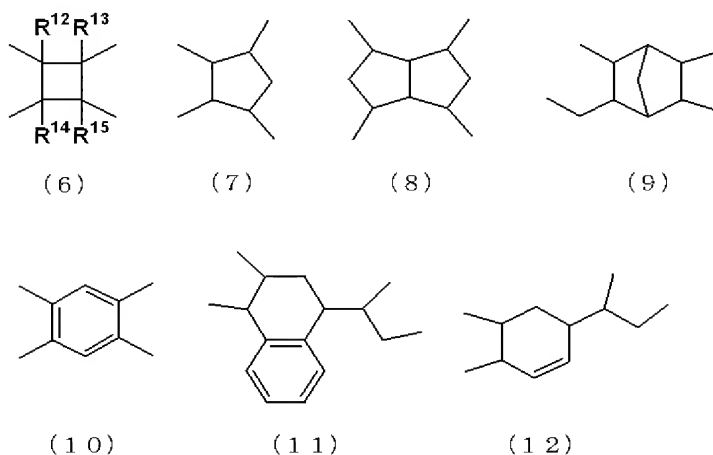
- [4] 前記 $m$ 及び $n$ が、 $m+n \leq 6$ を満足することを特徴とする請求項3記載の電荷輸送性ワニス。
- [5] 前記ポリマーが、前記電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対して、0.1～50重量%含まれる請求項1～4のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。
- [6] 前記ポリマーが、数平均分子量1000～50000のポリイミド又はポリイミド前駆体である請求項1～5のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。
- [7] 前記ポリマーが、一般式(5)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである請求項1～6のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

[化4]



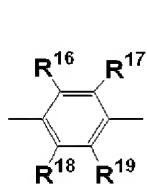
{式中Pは、一般式(6)～(12)から選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であり、

[化5]

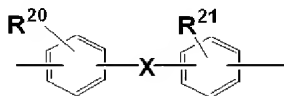


[式(6)中、 $R^{12}$ 〜 $R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示す。]

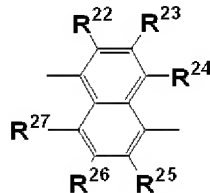
Qは、一般式(13)〜(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、  
[化6]



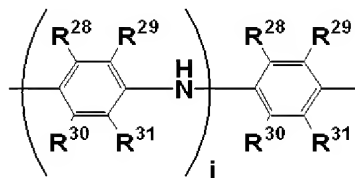
(13)



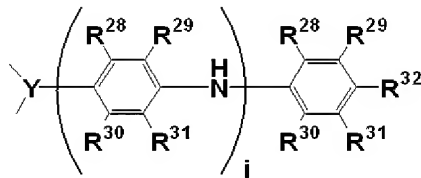
(14)



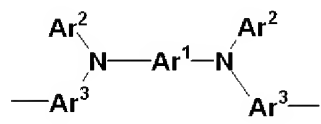
(15)



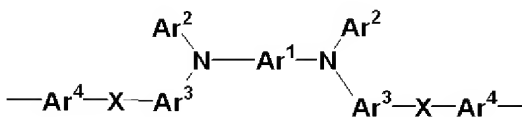
(16)



(17)



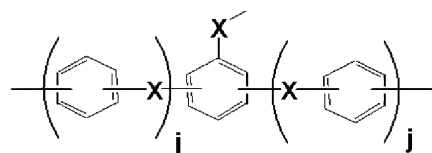
(18)



(19)

[式中、 $R^{16}$ 〜 $R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-NH C(O)-$ 、炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレン基又は炭素数1〜5の分岐構造を有していてもよいアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)を示し、

[化7]



(20)

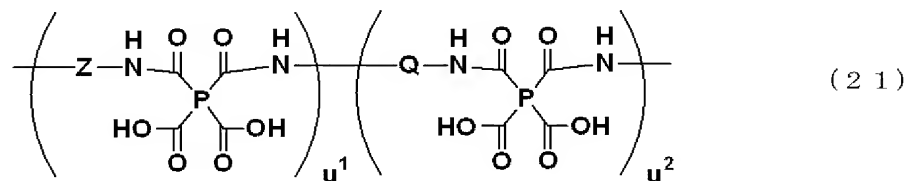
(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)

$Ar^1$ 、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、 $Ar^2$ は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。]

kは正の整数を示す。}

- [8] 前記ポリマーが、一般式(21)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである請求項6記載の電荷輸送性ワニス。

[化8]



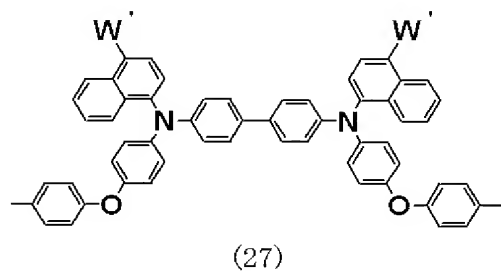
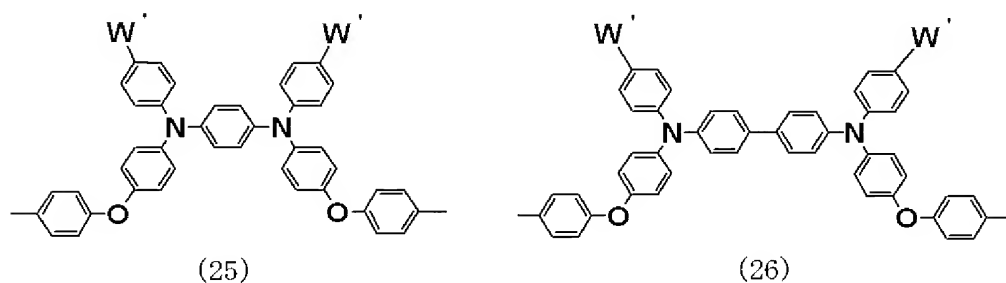
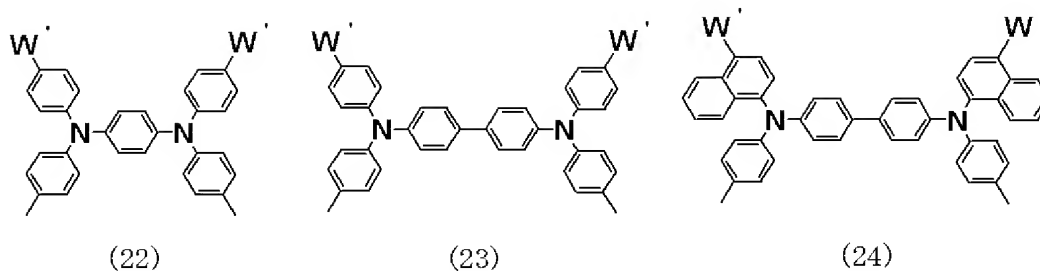
(式中P及びQは、前記と同じ意味を示し、

Zは、前記式(18)又は式(19)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、

$u^1$ 及び $u^2$ は、それぞれ独立して、1以上の整数を示し、 $u^1 / (u^1 + u^2) \geq 0.2$ を満足する。)

- [9] 前記Zが、一般式(22)〜(27)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であることを特徴とする請求項8記載の電荷輸送性ワニス。

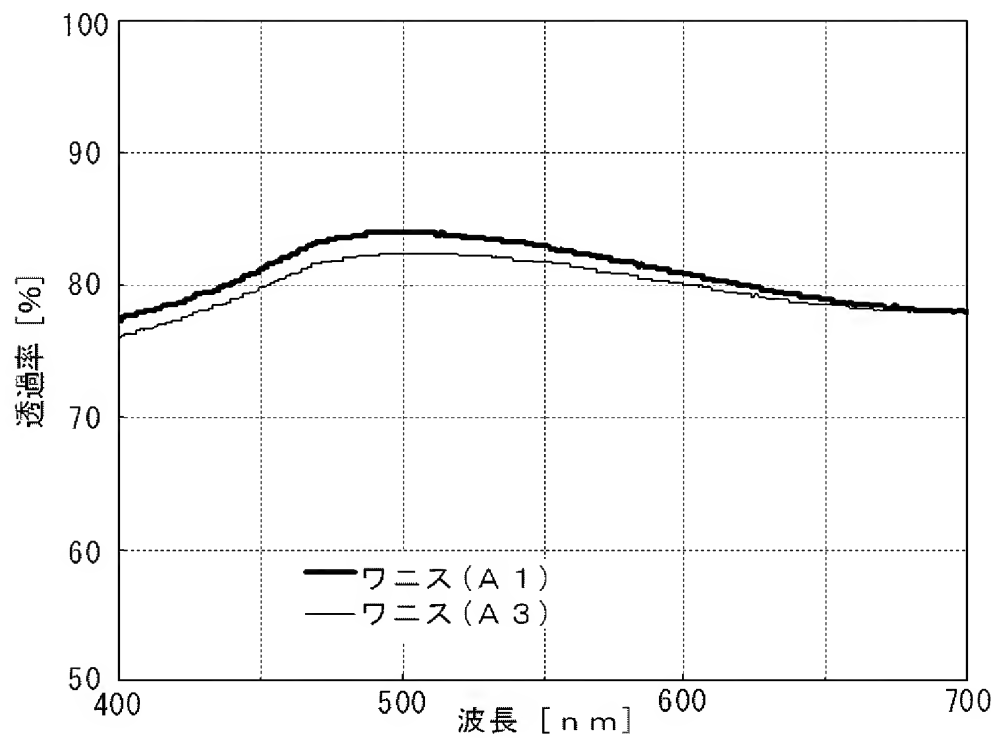
[化9]



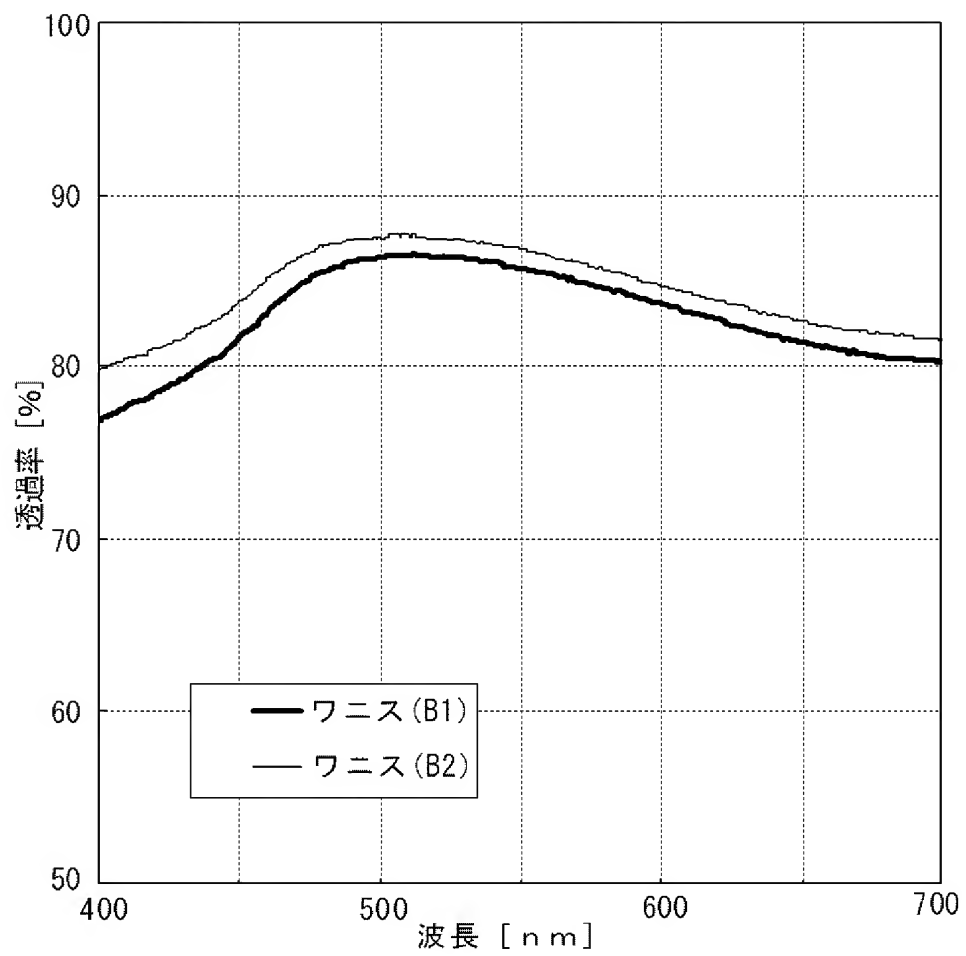
(式中、W' は、水素原子、フッ素、炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルキル基又は炭素数1〜8の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表す。)

- [10] 請求項1〜9のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニスを用いて作製される電荷輸送性薄膜。
- [11] 請求項10に記載の電荷輸送性薄膜からなる層を少なくとも一層有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

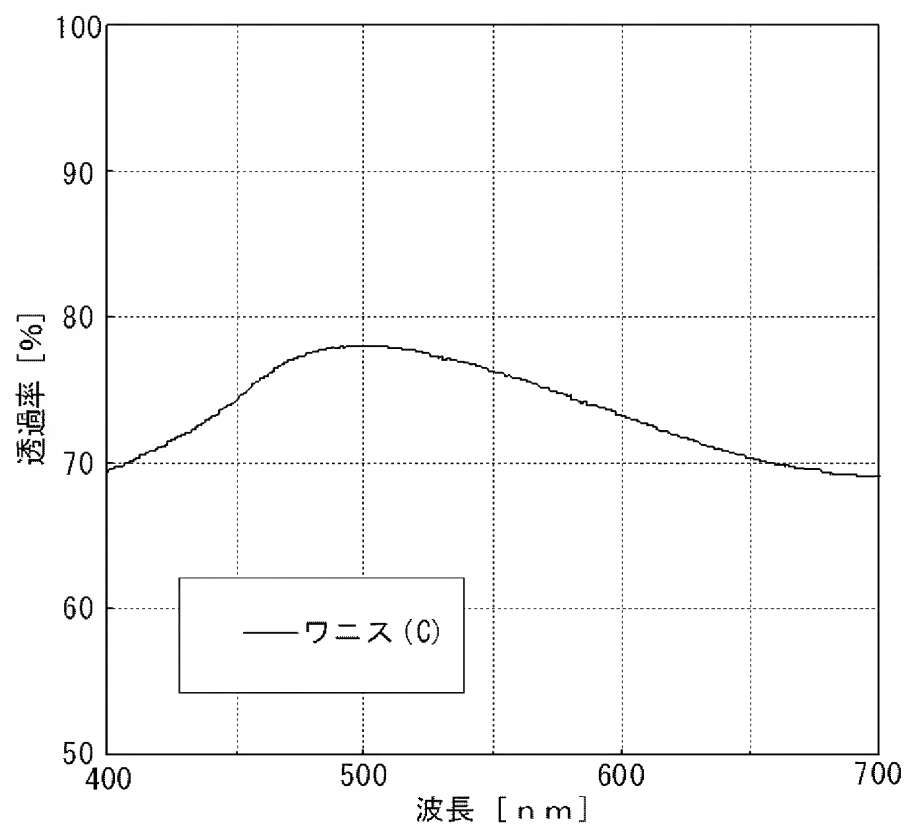
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005347

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L79/00, 79/08, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-90179 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 04 April, 1995 (04.04.95), Claims; Par. Nos. [0002] to [0005], [0007], [0009] to [0010], [0016], [0021]; examples (Family: none)	1-9 10
Y A	JP 11-185962 A (Shadan Hojin Koto Gijutsu Kenkyuin Kenkyukumiai), 09 July, 1999 (09.07.99), Claims; examples & JP 2001-23778 A & US 2002/08378 A1 & US 2002/132133 A1 & KR 263756 B	10 1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May, 2005 (30.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-226765 A (Nitto Denko Corp.), 12 August, 2003 (12.08.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0013] to [0014], [0018] to [0034]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 8-259810 A (Nitto Denko Corp.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0012] to [0013], [0017] to [0022], [0028] to [0039]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 8-143664 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 04 June, 1996 (04.06.96), Claims; Par. Nos. [0001], [0008] to [0010], [0014], [0051]; examples (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/00, 79/08, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-90179 A (株式会社巴川製紙所) 1995. 04. 04, 特許請求の範囲, [0002]-[0005], [0007], [0009]-[0010], [0016], [0021], 実施例 (フ ァミリーなし)	1-9 10
Y A	JP 11-185962 A (社団法人高等技術研究院研究組合) 1999. 07. 09, 特 許請求の範囲, 実施例 & JP 2001-23778 A & US 2002/98378 A1 & US 2002/132133 A1 & KR 263756 B	10 1-9
A	JP 2003-226765 A (日東電工株式会社) 2003. 08. 12, 特許請求の範	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8830

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	囲, [0001], [0013]-[0014], [0018]-[0034], 実施例 (ファミリーなし)	
A	JP 8-259810 A (日東電工株式会社) 1996.10.08, 特許請求の範囲, [0002], [0012]-[0013], [0017]-[0022], [0028]-[0039], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 8-143664 A (日東化学工業株式会社) 1996.06.04, 特許請求の範囲, [0001], [0008]-[0010], [0014], [0051], 実施例 (ファミリーなし)	1-10